

Int. Cl.: C 07 c. 33/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 12 o. 19/03

# Offenlegungsschrift 2 008 675

Aktenzeichen: P 20 08 675.3

Anmeldetag: 25. Februar 1970

Offenlegungstag: 9. September 1971

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von tertiären Acetylglykolen durch  
Umsetzung von Acetylen mit Ketonen

Zusatz zu:

Ausscheidung aus:

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter:

Als Erfinder benannt.

Pasedach, Heinrich, Dr., 6700 Ludwigshafen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von tertiären Acetylenglykolen durch Umsetzung von Ketonen mit Acetylen in aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Kaliumalkoholaten primärer oder sekundärer Alkohole durchführt, die begrenzt wasserlöslich sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol oder p-Isopropylbenzol eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kaliumalkoholate Kaliumbutylate sind.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

*RA*

Unsere Zeichen: O.Z. 26 632

E./Fe

6700 Ludwigshafen, den 24.2.1970

Verfahren zur Herstellung von tertiären Acetylen glykolen durch  
Umsetzung von Acetylen mit Ketonen

Für die Herstellung von Acetylenmonoalkoholen gibt es eine Reihe wertvoller Methoden, nach denen Aldehyde und Ketone in Gegenwart basischer Stoffe wie basischer Ionenaustauscher oder Alkalihydroxyden in Lösungsmitteln wie flüssige Ammoniak, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und dergleichen mit Acetylen umgesetzt werden. In manchen Fällen werden dabei nur katalytische Mengen der basischen Stoffe benötigt.

Für Acetylen glykole sind ähnliche, vorteilhafte Herstellungsverfahren nicht bekannt.

Nach dem Réppeschen Äthinylierungsverfahren mit Kupferacetylid als Katalysator lassen sich zwar die niederen Aldehyde wie Formaldehyd und Acetaldehyd sehr gut mit Acetylen zu den entsprechenden Acetylenmonoalkoholen und Acetylen glykolen umsetzen, doch führt diese Methode bei höheren Aldehyden nicht mehr zu Ausbeuten, die für die technische Verwertung ausreichend sind. Für die Umsetzung von Ketonen mit Acetylen ist sie nicht brauchbar.

Bei der unmittelbaren Umsetzung von 2 Mol Keton mit einem Mol Acetylen ist mindestens ein Mol des basischen Kondensationsmittels erforderlich (Tedeschi, J. org. Chem. 30 (1965) S. 3045 - 49).

Nach den Angaben dieser Literaturstelle verläuft die Umsetzung von 2 Mol Aceton z. B. mit einem Mol Acetylen am besten bei Verwendung von Lösungsmitteln wie Acetalen oder Äthern in Gegenwart von mindestens 1 Mol Kaliumhydroxyd.



Dabei ist ein geringer Überschuß von Kaliumhydroxyd (10 bis 20 %) erforderlich. Die Menge an Wasser im Kaliumhydroxyd bestimmt den Kaliumhydroxydverbrauch.

Gute Ergebnisse sind aber nur mit einem feinverteilten, besonders stark entwässerten - 98 bis 99 %-igen Kaliumhydroxydpulver erzielbar.

Nach Bergmann et. al. (J. appl. Chem. (1953) S. 40) führt die Verwendung eines technischen Kaliumhydroxydpulvers des Handels mit ca. 15 % Wassergehalt in Methylal als Lösungsmittel nur zu einer Ausbeute von 0,425 Mol Tetramethylbutindiol pro Mol Kaliumhydroxyd. Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man nach der Lehre des amerikanischen Patentes 3 462 507 arbeitet.

Wird die Umsetzung in Xylol als Lösungsmittel durchgeführt, und verwendet man ein technisches Kaliumhydroxydpulver mit einem Wassergehalt von 12 %, so erhält man nach DAS 1 101 404, Beispiel 2, nur 0,25 Mol Tetramethylbutindiol pro Mol KOH.

Bei Verwendung von Kaliumhydroxydpulvern sind die Reaktionsgemische außerdem häufig so viskos, daß in üblichen Rührkesseln das Durchmischen nicht mehr möglich ist und man entweder spezielle Rührapparate verwenden oder durch einen großen Überschuß Lösungsmittel die Mischung rührbar machen muß.

Die bisher günstigste Methode zur Herstellung von Acetylglykolen aus 2 Mol Keton und einem Mol Acetylen verlangt außer der Bereitung eines feinverteilten, wasserfreien Kaliumhydroxydpulvers auch die Verwendung von Lösungsmitteln wie Acetaldehydbutylacetal, Methylal, Dioxan und dergleichen. Diese Lösungsmittel sind relativ teuer und besonders die Wiedergewinnung und Entwässerung erfordern umständliche Maßnahmen, damit die Lösungsmittel wiederverwendet werden können.

Die bisher bekannten Methoden sind deshalb für eine wirtschaftliche Herstellung von Acetylglykolen wenig geeignet.

Es wurde nun gefunden, daß man tertiäre Acetylglykole durch

ung von Ketonen mit Acetylen in aliphatischen, cyclo-  
matischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lö-  
smitteln besonders vorteilhaft herstellen kann, wenn  
die Umsetzung in Gegenwart von Kaliumalkoholaten pri-  
er oder sekundärer Alkohole durchführt, die begrenzt was-  
löslich sind.

Alkoholate kommen z. B. die Kaliumalkoholate von primä-  
Alkoholen wie n-Butanol, Isobutanol, n-Pentanol, 2-  
Methylbutanol-4, 2-Methylbutanol-1, 2.2-Dimethylpropanol-1,  
Hexanol, 2-Athylhexanol, ferner die Kaliumalkoholate von  
undären Alkoholen wie Butanol-2, Pentanol-2, Pentanol-3,  
Methylbutanol-3 und Cyclohexanol in Betracht.

diesen in Wasser nur begrenzt löslichen Alkoholen lassen  
sich die Kaliumalkoholate leicht dadurch gewinnen, daß man  
eine wässrige Kalilauge (z. B. eine 50 %ige wässrige KOH  
Handels) mit überschüssigem Alkohol unter Rückflußkühlung  
Sieden erhitzt und am Kopf einer Fraktionierkolonne aus  
sich bildenden zweiphasigen Azeotrop mit Wasser die  
tere wässrige Schicht entfernt, den Alkohol aber wieder  
s Rücklauf der Kolonne zuführt. In kurzer Zeit erhält man  
eine Lösung des gewünschten Kaliumalkoholats. Nach Zu-  
be eines Kohlenwasserstoffs, der höher siedet als der ver-  
edete Alkohol, wird der überschüssige Alkohol abdestilliert.  
rück bleibt ein alkoholfreies Kaliumalkoholat, das im Koh-  
wasserstoff zum Teil suspendiert, zum Teil gelöst ist.

s Lösungsmittel geeignete Kohlenwasserstoffe sind Kohlen-  
wasserstoffe mit einem Siedebereich von 80 bis 180 °C, vor-  
gsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzingemische,  
aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, oder  
omatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol,  
mol oder p-Isopropylbenzol.

ur die Herstellung der Acetylglykole kommen aliphatische,  
aliphatische und heterocyclische Ketone in Betracht, ins-  
ondere seien Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon,

Cyclohexanon, Acetophenon, Benzophenon und Piperidon-4 genannt. Im einzelnen geht man zweckmäßig so vor, daß man in die Suspension des Kaliumalkoholats in einem Kohlenwasserstoff bei Temperaturen von 10 bis 80 °C vorzugsweise im Temperaturbereich von 20 bis 50 °C das Keton einträgt und gleichzeitig Acetylen durch das Reaktionsgemisch leitet.

Bald nach vollendetem Eintragen der Carbonylverbindung wird auch das Acetyleneinleiten beendet und das Reaktionsgemisch mit Wasser gut verrührt. Man erhält Reaktionsgemische, die in normalen Rührkesseln gut gerührt werden können. Pro 1 kg KOH 100 %ig verwendet man etwa 2 ltr. Wasser, so daß eine ca. 33 %ige wässrige Kalilauge entsteht. Es bilden sich zwei Schichten.

Die untere Schicht aus wässriger Kalilauge enthält praktisch kein Acetylglykol. Die obere organische Schicht wird mit Säure auf pH 5 bis 6 neutralisiert und dann daraus durch Destillation das Lösungsmittel zurückgewonnen. Dieses ist frei von Wasser und kann direkt zur erneuten Umsetzung verwendet werden. Das Acetylglykol wird zweckmäßig durch Vakuumdestillation gereinigt.

Neigt das verwendete Keton sehr wenig zur Eigenkondensation z. B. das Methyläthylketon, so kann auch die anfallende 30 %ige wässrige Kalilauge wieder zur Herstellung des Kaliumalkoholats verwendet werden.

Pro Mol KOH (reine Substanz) erhält man 0,8 bis 0,9 Mol Acetylglykol. Somit ist dieses Verfahren technisch sehr vorteilhaft, zumal die Kaliumalkoholate aus wässriger Kalilauge gewonnen und als Lösungsmittel die ebenfalls leicht zugänglichen Kohlenwasserstoffe verwendet werden können.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Acetylglykole sind Zwischenprodukte für weitere Synthesen. Beispielsweise ist das nach Beispiel 1 gewonnene Dimethylhexindiol Ausgangsbasis für die Chrysanthemumsäure, der Grundverbindung für Insektizide der Pyrethrumgruppe, die für

Wasserabblütler ungiftig sind. Das nach Beispiel 2 hergestellte Dimethyloctindiol dient zur Weiterverarbeitung auf terpen-ähnliche Riechstoffe. Das Decindiol des Beispiels 3 findet unmittelbare Verwendung als oberflächenaktives Agens mit geringer Schaumwirkung. Umsetzung der Acetylglykole mit Wasserstoffperoxid führt schließlich zu Hydroperoxiden, die als Initiatoren für die Polymerisation nach radikalischem Mechanismus eingesetzt werden.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

10 Teile 50 %iger wässriger Kalilauge (0,89 Mol) werden zusammen mit 30 Teilen Isobutanol in einem Kessel mit angeschlossener Destillierkolonne unter Rühren zum Sieden erhitzt.

Das am Kopf der Kolonne anfallende azeotrope Gemisch aus Isobutanol und Wasser trennt sich in zwei Schichten. Die untere wässrige Schicht wird abgetrennt, die isobutanolische Schicht wird wieder als Rücklauf der Trennkolonne zugeführt. In 2 bis 3 Stunden werden ca. 6 Teile Wasser abgetrennt und darauf wasserhaltiges Isobutanol abdestilliert, das noch etwa 0,6 Teile Wasser enthält. Dann werden dem Gemisch 10 Teile Xylol zugefügt und während des Kochens unter Rückfluß alles überschüssige Isobutanol aus dem Umsetzungsgemisch entfernt.

Zurück bleiben etwa 15 Teile einer in der Wärme gut fließbaren Suspension von Kaliumisobutylat in Xylol. In einem Rührkessel mit Ankerrührer werden diese 15 Teile (0,89 Mol) Kaliumisobutylat mit weiteren 15 Teilen Xylol verdünnt und nach Spülen des Kessels mit Stickstoff diese Suspension bei ca. 30 °C mit Acetylen gesättigt.

Unter weiterem Durchleiten von Acetylen werden dann im Lauf von 5 bis 6 Stunden 10 Teile Aceton eingetragen. Die Temperatur wird bei 30 bis 40 °C gehalten. Nach Beendigung des Zulaufs wird noch eine Stunde lang Acetylen eingeleitet.

Die Reaktionsmischung wird anschließend mit 9 Teilen Wasser verrührt und die wässrig-alkalische Schicht abgetrennt. Die obere organische Schicht wird mit Ameisensäure auf pH 5 neutralisiert. Nach Abdestillieren des überschüssigen Lösungsmittels erhält man 10,2 Teile (0,77 Mol) 2,5-Dimethylhexin-3-diol-2,5;  $Kp_{15}$ : 113 bis 114 °C.

### Beispiel 2

In eine Suspension von 15 Teilen (0,89 Mol) Kaliumisobutylat in Xylol (hergestellt aus 10 Teilen einer 50 %igen Kalilauge nach Beispiel 1) werden nach Verdünnen mit weiteren 10 Teilen Xylol und gleichzeitigem Sättigen mit Acetylen, wie in Beispiel 1, in 5 bis 6 Stunden 15 Teile Methyläthylketon eingetragen.

Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man aus der organischen Schicht durch Destillation 13,3 Teile (0,79 Mol) 3,6-Dimethyloctin-(4)-diol-(3,6);

$Kp_{17}$ : 126 bis 128 °C und überschüssiges Methyläthylketon zurück.

### Beispiel 3

Es werden 9 Teile Methylisobutylketon in die Suspension von 15 Teilen (0,89 Mol) Kaliumisobutylat (hergestellt aus 10 Teilen einer 50 %igen Kalilauge) unter gleichzeitigem Durchleiten von Acetylen eingetragen, wobei wie in Beispiel 1 beschrieben, verfahren wird.

Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man 11 Teile (0,6 Mol) 2,4,7,9-Tetramethyldecin-5-diol-(4,7);

$Kp_1$ : 106 bis 108 °C

### Beispiel 4

680 Teile (6 Mol) einer 50 %igen wässrigen Kalilauge werden zusammen mit 3000 Teilen n-Butanol in einem Kolben mit angeschlossener Destillierkolonne unter Rühren zum Sieden erhitzt. Am Kopf der Kolonne bildet sich ein Azeotrop, n-Butanol/Wasser



aus dem 543 Teile als untere wässrige Schicht abgetrennt werden.

Anschließend wird n-Butanol abdestilliert und nach Zugabe von 1500 Teilen Xylol so lange destilliert, bis die Übergangstemperatur 133 bis 136 °C zeigt und damit alles überschüssige Butanol aus dem Reaktionsgemisch entfernt ist.

In die zurückbleibenden Suspensionen werden bei 30 °C in 5 Stunden unter gleichzeitigem Durchleiten von Acetylen 500 Teile Aceton eingetragen.

Nach Zugabe von 650 Teilen Wasser erhält man zwei Schichten. Die mit Ameisensäure neutralisierte, obere, organische Schicht ergibt bei der Destillation 520 Teile (3,7 Mol) 2,5-Dimethylhexin-3-diol-2,5.